

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月10日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/076531 A1(51) 国際特許分類: C08G 73/00, C09K
11/06, B01J 31/22, H01M 4/88, 4/90213-0012 神奈川県 川崎市 高津区坂戸 3丁目2番1号
Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002396

(22) 国際出願日: 2004年2月27日 (27.02.2004)

(72) 発明者: および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山元 公寿 (YAMAMOTO, Kimihisa) [JP/JP]; 〒145-0076 東京都 大田区 田園調布南 9-2-304 Tokyo (JP). 樋口 昌芳 (HIGUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒223-0064 神奈川県 横浜市 港北区 下田町 1-2-4-8-104 Kanagawa (JP). 千葉 洋 (CHIBA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒212-0054 神奈川県 川崎市 幸区 小倉 1200-49-203 Kanagawa (JP). 高梨 健作 (TAKANASHI, Kensaku) [JP/JP]; 〒185-0012 東京都 国分寺市 本町 2-20-1 Tokyo (JP). 佐藤 宗英 (SATO, Norifusa) [JP/JP]; 〒168-0072 東京都 杉並区 高井戸東 2-12-15 Tokyo (JP). 榎 修

(26) 国際公開の言語: 日本語

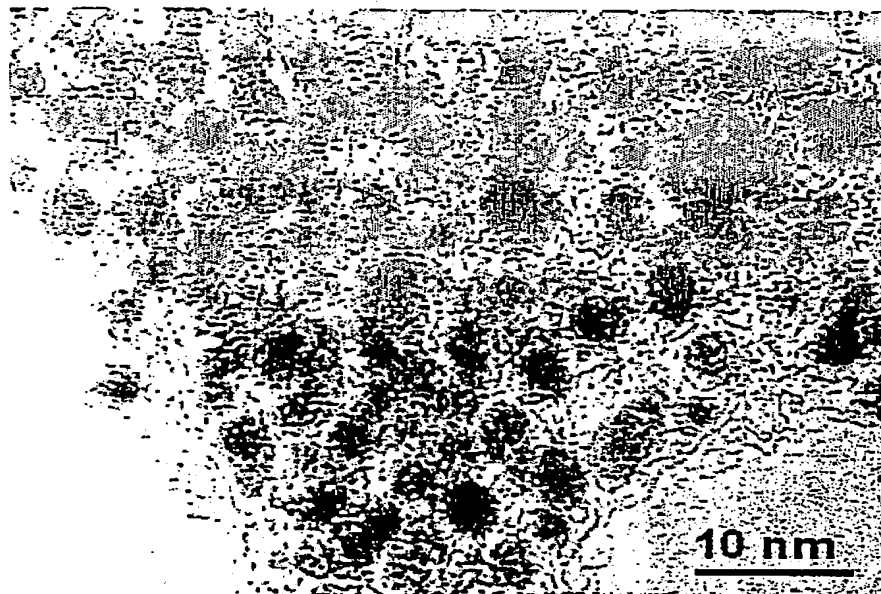
(30) 優先権データ:
特願2003-51701 2003年2月27日 (27.02.2003) JP
特願2003-318860 2003年9月10日 (10.09.2003) JP
特願2003-318866 2003年9月10日 (10.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人 神奈川科学技術アカデミー (KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒

/続葉有/

(54) Title: PHENYLAZOMETHINE DENDRIMER CONTAINING METAL OR METAL CLUSTER AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 金属または金属クラスター含有フェニルアゾメチン dendrimer とその製造方法

(57) Abstract: A phenylazomethine dendrimer containing a metal cluster represented by the following formula (I): $M_n @ X-Y$ wherein X represents a carbon atom, a nitrogen atom or an organic molecule, M_n represents a metal or metal oxide cluster comprising eleven or more metal atoms or metal oxide molecules, Y represents a phenylazomethine dendron subunit, and one or more Y's are bonded to X. The phenylazomethine dendrimer is a functional substance capable of being used as a catalyst, a luminescent material, an electrode material, or the like.(57) 要約: 次式(I) $M_n @ X-Y$ (ただし、Xは炭素原子、窒素原子、または有機分子であり、 M_n は11以上の金属原子または金属酸化物から構成される金属または金属酸化物クラスターであり、Yはフェニルアゾメチン dendron サブ

/続葉有/

WO 2004/076531 A1



(ENOKI, Osamu) [JP/JP]; 〒223-0061 神奈川県 横浜市
港北区日吉 2-16-11-103 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062
東京都 港区 南青山 6丁目 11番 1号 スリーエフ南
青山ビルディング 7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

ユニットであり、YはXに対して1個以上結合している)で表わされる、触媒、発光材料、電極材料等の機能性の金
属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを提供する。

明 細 書

金属または金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーと その製造方法

技術分野

この出願の発明は、金属または金属酸化物クラスター含有のフェニルアゾメチンデンドリマーに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、デンドリマー内に均一な金属または金属酸化物クラスターを含有するフェニルアゾメチンデンドリマーとその簡便な製造方法、そしてフェニルアゾメチンデンドリマーの金属または金属化合物との錯体とその製造方法並びに発光材料、触媒材料、電極材料等の機能材料に関するものである。

背景技術

医薬品、電子機能材料、環境適合材料等を合成するための種々の化学反応での、温和な条件下での反応の進行や、反応効率の上昇、あるいは反応時間の短縮等を可能とする応用範囲の広い触媒や、燃料電池のカソードとなる酸素還元極における酸素還元触媒、あるいは排ガスの無害化等に用いられる気体改質触媒として、少ない金属量で高い活性を示す触媒材料の開発が、今もなお重要な課題の一つとなっている。また、表示材料、発光素子、レーザーなどの技術分野では、高輝度で波長選択性に優れた発光材料の開発が求められている。さらにまた、光電変換素子や有機色素増感太陽電池等の光電極の分野では、金属酸化物電極の表面積が大きく電極上の色素吸着量の多い、大きな電流が得られるような金属酸化物電極の開発が、重要な課題となっている。

このような状況において、近年、ナノサイエンスの発達によって、金属あるいは金属化合物のクラスターの研究が注目を集めている。

クラスターは、同種または異種の原子や化合物が複数集まって特定の構造単位を形成したものである。これらのクラスター物質はバルク固体に比べて活性

表面積が大きく、たとえば金属や金属化合物のクラスターを触媒とすることにより、複数の金属原子が協同して反応に関与し、従来の金属錯体触媒とは異なる高い触媒活性や基質選択性が発現すると期待されている。また、クラスターでは、量子効果に基づき、バンドギャップが変化するため、バルク固体にはない発光特性や電位コントロール機能等が発現すると期待されている。

このようなクラスター物質を用いた機能発現においては、クラスターを構成する原子の数とクラスター構造の制御が不可欠である。しかし、金属イオンのバルク還元を適用する手法等 (T. G. Schaaff et. al., J. Phys. Chem. B. 102, 10643 (1998); J. P. Wilcoxon et. al., J. Chem Phys. 108, (1998)) では、生成したクラスター同士の凝集が起こりやすく、均一なクラスターの形成は困難であった。このため、従来より、クラスター同士の凝集を防ぐ方法が強く望まれていた。

一方、近年開発されたフェニルアゾメチンデンドリマーでは、金属塩に対して高い配位性を示すアゾメチン部位を多数有し、電子勾配によりデンドリマー内の金属塩の数と位置を精密に制御することができる。このようなフェニルアゾメチンデンドリマーについては、この出願の発明者によっても詳細な検討が進められている (Org. Lett. 2000, Vol. 2, No. 20, 3079-3082; J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4414-4420; Nature, Vol. 415, No. 6871, 509-511, 2002)。

そして、このようなデンドリマーをある程度閉塞された空間と考え、その内部に特有な機能を有するクラスターを包接できれば、その機能を鋭敏に発現させることが可能になると考えられる。

しかしながら、フェニルアゾメチンデンドリマー内に、均一な金属等のクラスターを精密に包接させる方法はこれまで知られていなかった。

また、これまでは、クラスター物質の機能発現の観点から、フェニルアゾメチンデンドリマーとの相関構造を制御することもほとんど知られていなかった。

そこで、この出願の発明は、これらの課題を解決することを目的とし、従来のクラスター物質とその機能発現の限界を克服することのできる、新しいフェニルアゾメチンデンドリマーとクラスターとの構成体、そして新しい錯体物質

を、また、これらの製造方法とこれらを用いた機能材料を提供することを具体的な課題としている。

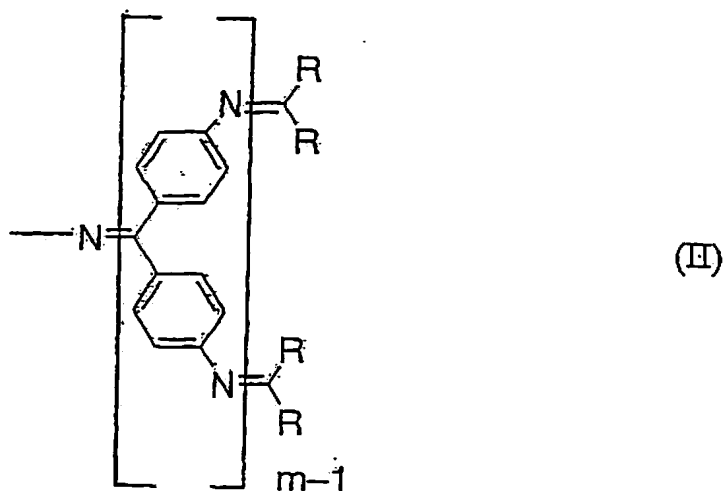
発明の開示

この出願は、上記の課題を解決するものとして、以下の発明を提供する。

1. 次式 (I)



〔式中のXは炭素原子、窒素原子、または有機分子基を示し、Mnは金属または金属酸化物クラスターを示し、Yは次式 (II)〕



〔式中のRは1以上の置換基を有していてもよいフェニル基を示し、mはデンドリマーの世代数をあらわす1以上の整数である。〕で示されるデンドロンサブユニットであり、YはXに対して1個以上結合している。〕

で表わされる金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマー。

2. Xの有機分子基は、単環または多環の芳香族基、ポルフィリン基、フタロ

シアニン基、サイクロン基またこれらの誘導基であることを特徴とする上記 1 の発明の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマー。

3. 上記の 1 または 2 の発明の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、次式 (III)



(式中の X および Y は前記のものを示す。)

で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと 1 種以上の金属イオンを混合して錯形成させ、乾固した後に光照射して光還元することを特徴とする金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

4. 上記 1 または 2 の発明の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、前記式 (III) で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと 1 種以上の金属イオンを混合して錯形成させ、乾固した後に電解還元することを特徴とする金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

5. 上記 1 または 2 の発明の金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、前記式 (III) で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと 1 種以上の金属イオンと混合して錯形成させ、乾固した後に加熱し、酸化することを特徴とする金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

6. 上記 1 または 2 の発明の金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、前記式 (III) で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと 1 種以上の金属イオンと混合して錯形成させ、乾固した後に電解酸化することを特徴とする金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

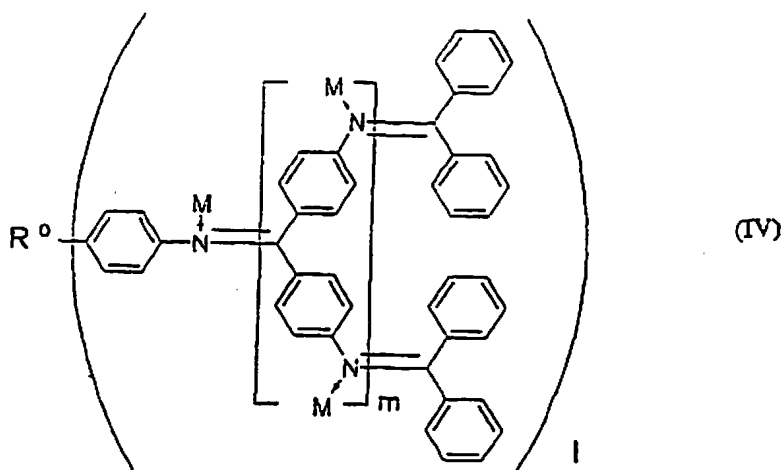
7. 上記 1 または 2 の発明の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルア

ゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする発光材料。

8. 上記1または2の発明の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする電極材料。

9. 上記1または2の発明の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする触媒材料。

10. 次式 (IV)



(式中の R^0 は有機分子基を示し、Mは錯体を形成する金属または金属化合物を示し、mはデンドリマーの世代数であって1以上の整数を示し、lは、前記 R^0 に対するデンドロン部位の結合数を示す。)

で表わされることを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属または金属化合物錯体。

11. 上記10の発明のフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体の製造方法であって、フェニルアゾメチンデンドリマーと金属化合物とを混合し、乾固することを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体の製造方法。

12. 上記11の発明のフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体を還元することを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属クラスター

錯体の製造方法。

13. 上記11または12の発明の錯体を焼成することを特徴とする金属クラスター内包の炭素材料の製造方法。

14. 上記13の発明の方法により得られたものであることを特徴とする金属クラスター内包の炭素材料。

15. 上記14の発明の炭素材料を活性成分とすることを特徴とする酸素還元電極触媒。

16. 上記14の発明の炭素材料を活性成分とすることを特徴とする気体改質触媒。

図面の簡単な説明

図1は、この出願の発明の金属クラスター内包の炭素材料としてのグラファイト白金クラスターのTEM像を例示した図である。

図2は、サイクリックボルタンメトリー測定の結果を例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明においては、まず上記の式(I)で表わされる金属クラスターまたは金属酸化物クラスター含有のフェニルアゾメチンデンドリマーを提供するが、この式(I)において、金属クラスターを含有するフェニルアゾメチンデンドリマーの場合には、「Mn@」なる表記は、1以上の金属原子から構成される金属クラスターが、X-Yで表されるフェニルアゾメチンデンドリマー内に包接されていることを表わすものとする。Mnとしては、金属原子n個から構成される金属クラスターであればよく、フェニルアゾメチンデンドリマーのアゾメチン(C=N)部位に配位可能な金属であればよく、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ti、Zr、Hf、Ta、Zn、Cd、Mo、W、Mn、La、Sc、Y、希土類元素等が例示される。たとえば、AuやAgは光還元されやすく好ましい。また、Mnは1つの金属からなるものだけでなく、複数種の金属から構成される金属クラスター

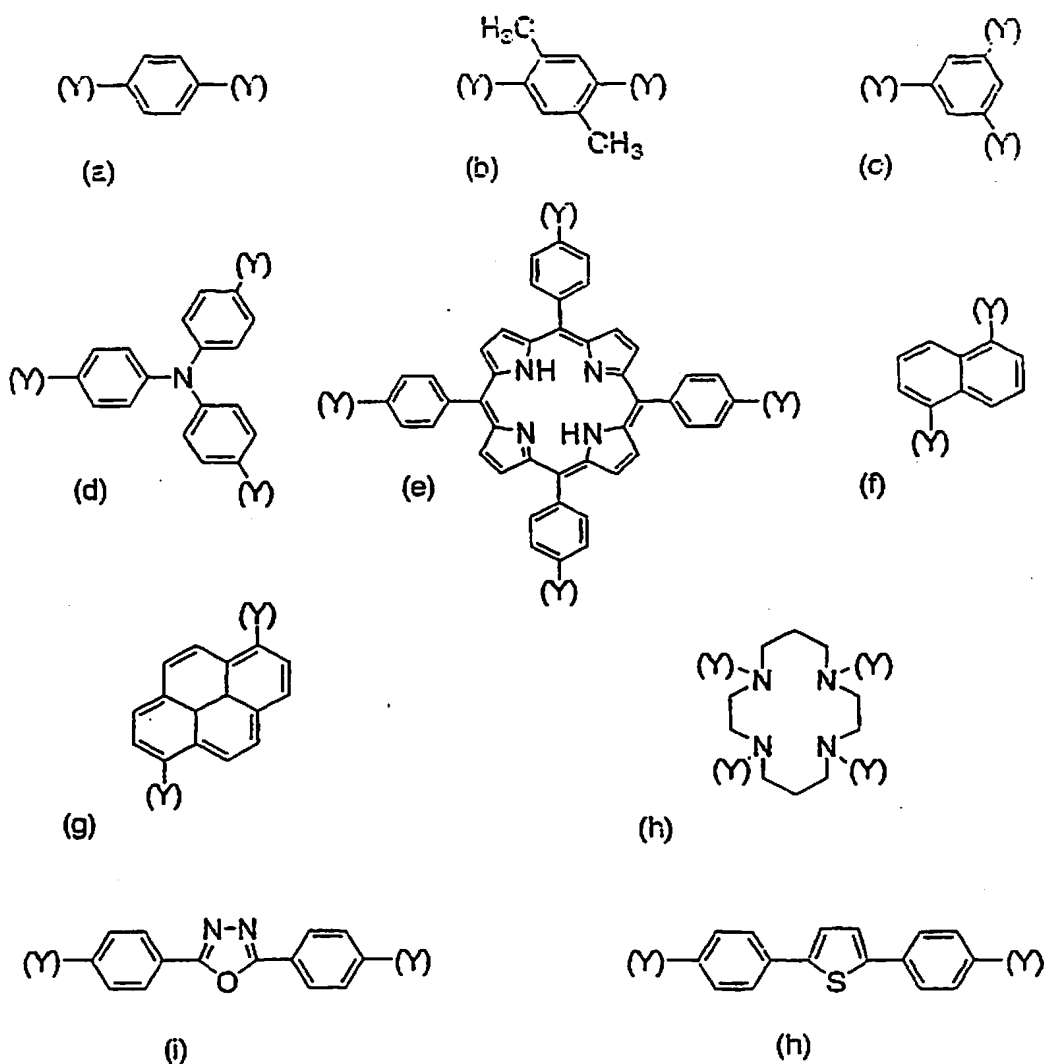
であってもよい。

また、金属酸化物クラスター含有のフェニルアゾメチンデンドリマーの場合には、「M_n@」なる表記は、1以上の金属酸化物から構成される金属酸化物クラスターが、X-Yで表されるフェニルアゾメチンデンドリマー内に内包されていることを示している。この場合のM_nとしては、金属酸化物n個から構成される金属酸化物クラスターであればよく、Mとしてはフェニルアゾメチンデンドリマーのアゾメチン(C=N)部位に配位可能な金属酸化物であればよい。たとえば、Ti、Zn、Sn、Cu、Zr、Hf、Ta、Fe、Cd、W、Nb等の酸化物が例示される。また、M_nは、1つの金属酸化物からなるものだけでなく、複数種の金属酸化物から構成される金属酸化物クラスターであってもよい。

そして、金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーおよび金属酸化物クラスターのいずれの場合にも、上記式(I)において、Xは、上記のYを導入できるものであればよいが、具体的には、Xとしては、炭素原子、窒素原子または有機分子基のうちの少なくとも1種であって、このうちの有機分子基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、たとえば単環、多環の芳香族基、あるいは複素環基のうちの各種のものであってよく、炭化水素基としてはデンドロンサブユニット(Y)と結合して金属酸化物クラスターを内包する作用に優れた環状のものが好適なものとして例示される。

環状炭化水素基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の各種のものが例示される。これらの環状炭化水素基や複素環基としては、たとえば、次式で表される、ベンゼン(DAB : a) (Y=2 (1,4-))、3,6-ジメチルベンゼン(DMDABz : b) (Y=2 (1,4-))、ベンゼン(TABz : c) (Y=3 (1,3,5-))、トリフェニルアミン(TATPA : d) (Y=3 (4,4',4''-))、テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン(TAPo : e) (Y=4 (5,10,15,20-))、ナフタレン(DANPh : f) (Y=2 (1,5-))、ピレン(DAPy : g) (Y=2 (1,6-))、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(h) (Y=4 (1,4,8,11))、2,5-ビス(フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(DAPOX : i) (Y=2 (4-))、および

2,5- (ジフェニル) - チオフェン (DAPTh; j) ($Y=2$ (4,4' -)) 等が好ましく例示される。なお、ここでYに続く () 内の数字および次式に於ける (Y) の表記はYに結合する位置を示している。



一方、Yは、前記の通り、式 (II) で表されるフェニルアゾメチン構造を有するデンドロンサブユニットを示す。このとき、mはデンドリマーの世代数を表し、1以上の整数であって、好適には1～9のいずれかの整数から適宜選択することができる。また、前記の式 (I) において、YはXに対して1個以上結合していればよく、Yの個数は、Xに対して結合可能なYの数に応じて適宜

選択できる。たとえば、Xがベンゼンの場合、Yは最大で6個結合でき、Xが炭素原子の場合には、Yは最大で4個結合できる。なお、この明細書においては、Xに対してYが2個結合している状態を（Y=2）、Xに対してYが3個結合している状態を（Y=3）等と記載している。

このようなフェニルアゾメチンデンドリマーにおいて、YにおけるRは、すべてが同一であっても異なってもよく、置換基を一つ以上有していてもよいフェニル基である。もちろん、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。このようなRとしては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基またはジメチルアミノ基等がo位、m位、p位のいずれか1ヶ所または2ヶ所以上に結合した置換フェニル基が挙げられる。Rの性質（電子供与性／電子吸引性など）により、フェニルアゾメチンデンドリマー内部の電子密度が変更することから、目的に応じてRを適宜選択することにより、金属クラスターあるいは金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマー全体の発光効率や触媒性等の機能特性を調整することが可能となる。

この出願の発明では、以上のとおりの構成を有する金属クラスターもしくは金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法をも提供する。このうち、金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法では、上記の式(III)で表されるフェニルアゾメチンデンドリマーと1種以上の金属イオンと混合して錯形成させ、薄膜形成等により乾固した後に光照射等の手段によって還元する。

このとき、式(III)は、金属クラスターを包接しないフェニルアゾメチンデンドリマーを表している。このようなフェニルアゾメチンデンドリマーの合成方法はとくに限定されず、デンドリマー中心から外に向かって合成する Divergent 法やデンドリマー外から中心に向かって合成する Convergent 法などの公知の方法が適用できる。たとえば、各世代のデンドロン（Y）をそれぞれ合成し、各々のデンドロン（Y）と反応基を有するコア（X）化合物を、触媒の存在下、脱水縮合反応させる Convergent 法により、フェニルアゾメチンデ

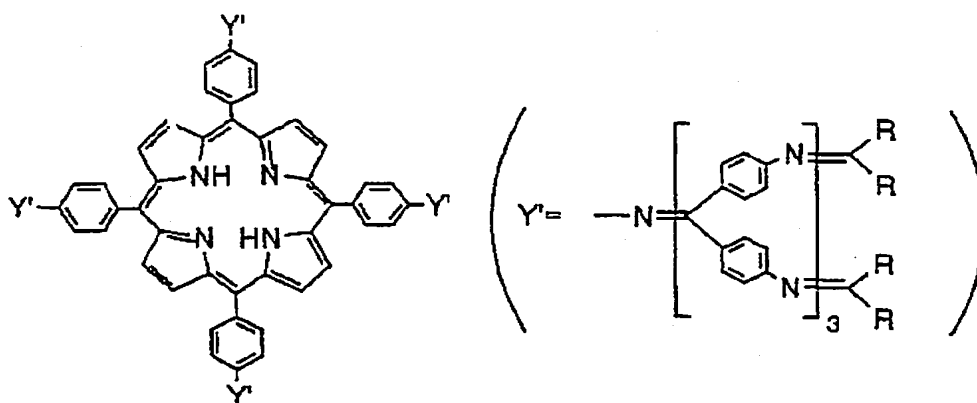
ドリマーを合成することができる。

たとえばこの合成については、次の文献を参照することができる。

Masayoshi Higuchi, Satoshi Shiki, and Kimihisa Yamamoto, Org. Lett. 2000. Vol. 2, No. 20, 3079-3082

Masayoshi Higuchi, Satoshi Shiki, Katsuhiko Ariga, and Kimihisa Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 2001. 123, 4414-4420

たとえば、上記のような方法による合成されるフェニルアゾメチンデンドリマーとしては次のものが例示される。

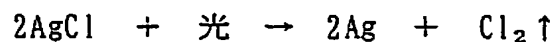
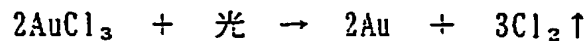


この出願の発明者らは、これまでに、フェニルアゾメチンデンドリマーが分子内において次世代のイミン部位の電子密度差（塩基度）による電子勾配を有するため、種々の金属を添加することにより、分子内イミン部位との段階的な錯形成が起こることを明らかにしている。

この出願の発明の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法では、フェニルアゾメチンデンドリマーと混合する金属イオンとしては、イミン基を配位子として錯形成でき、かつクラスターを形成するものが用いられる。中でも前記のFe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ti、Zr、Hf、Ta、Zn、Cd、La、Sc、Y、希土類元素、Mo、W、Mn等の金属のイオンや化合物から選択できる。好ましくは、容易に光還元するこれら金属のハロゲン化物やトリフルオロメタンスルホン酸塩等が挙げられる。

フェニルアゾメチンデンドリマーとこれらの金属との錯形成は、クロロホル

ム、アセトニトリルなどの溶媒中で各世代のデンドリマーのイミンに対する金属当量を制御すること（金属塩を、フェニルアゾメチンデンドリマーにおいて錯形成させたいイミン部位と等モルで添加すればよい）により行うことができる。そして、UV-Visスペクトルにより錯形成を確認した後、溶媒を濃縮すれば、平面状にパッキングされ、緻密で高い強度を有するフェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体の薄膜が得られる。この薄膜に紫外線を照射し、還元することにより、たとえば次の反応が起こり、金属クラスターが形成されてフェニルアゾメチンデンドリマー内に金属クラスターが包接された、金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーが得られる。



また、フェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体の薄膜を作製する際に、予め光増感剤を添加すれば、光還元を可視光により行うこともできる。

さらに、予めフェニルアゾメチンデンドリマーのみの薄膜を乾固形成し、この薄膜に金属塩を含有する溶液を接触させて錯形成させ、光還元を行っても同様の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーが得られる。

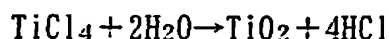
また、還元方法としては、光還元だけでなく、電解還元も有効であり、錯体薄膜で修飾した炭素電極を用いて有機溶媒中で電解還元を行うことで同様の金属クラスターを薄膜中に作製することができる。

この出願の発明では、以上のとおりの金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有する発光材料および触媒材料をも提供する。このような発光材料の発光効率や、触媒材料の触媒活性は、前記のとおり、金属クラスターの種類とフェニルアゾメチンデンドリマーの構造に応じて変化するものである。したがって、イオンセンサー、太陽電池、有機EL素子等における発光材料や電子移動増幅材料、正孔輸送材料、あるいは二酸化炭素の還元によるメタン生成、酸素分子の還元による水生成（燃料電池）、窒素化合物からのアンモニ

ア生成等の化学反应用触媒として有用となる。

また、この出願の発明の金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法では、フェニルアゾメチンデンドリマーと混合する金属イオンとして、イオン基を配位子として錯形成でき、かつ酸化によりクラスターを形成するもの、中でも前記のTi、Zn、Sn、Cu、Zr、Hf、Ta、Fe、Cd、W、Nb等の金属のイオンや化合物から選択できる。好ましくは、容易に空気中で酸化するチタン（Ti）や亜鉛（Zn）等のハロゲン物やトリフルオロメタンスルホン酸塩等が挙げられる。

フェニルアゾメチンデンドリマーとこれらの金属との錯形成は、クロロホルム、アセトニトリルなどの溶媒中で各世代のデンドリマーのイミンに対する金属当量を制御すること（金属塩を、フェニルアゾメチンデンドリマーにおいて錯形成させたいイミン部位と等モルで添加すればよい）により行うことができる。そして、UV-Visスペクトルにより錯形成を確認した後、溶媒を濃縮すれば、平面上にパッキングされ、緻密で強い強度を有するフェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体の薄膜が得られる。この薄膜を炉で加熱することで、空気中の水分と反応、酸化することにより、たとえば次の反応が起こり、金属酸化物のクラスターが形成されてフェニルアゾメチンデンドリマー内に金属酸化物クラスターが内包された、この出願の発明の金属酸化物クラスター含有のフェニルアゾメチンデンドリマーが得られる。



また、予めフェニルアゾメチンデンドリマーのみの薄膜を乾固形成し、この薄膜に金属塩を含有する溶液を接触させ、加熱、酸化を行っても同様に金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーが得られる。

また、酸化方法としては、加熱によるものだけでなく、電解酸化も有効であり、錯体薄膜を修飾した炭素電極を用いて有機溶媒中で電解酸化を行うことで同様の金属酸化物クラスターを薄膜中に作製することができる。

そして、この出願の発明では、以上の通りの金属酸化物クラスター含有フェ

ニルアゾメチンデンドリマーを含有する光電極および光触媒をも提供する。このような光電極のエネルギー変換効率や、光触媒の触媒活性は、前記の通り、金属酸化物クラスターの種類とフェニルアゾメチンデンドリマーの構造に応じて変化するものである。したがって、太陽電池の光電極、および水の光分解、または環境触媒として応用可能である。

そして、この出願の発明は、上記式 (IV) で表わされることを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体を提供し、この金属錯体が還元されたものであることを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマー金属クラスターも提供する。

さらにまたこの出願の発明は、以上のとおりのフェニルアゾメチンデンドリマーの金属錯体もしくは金属クラスターが焼成されたものであることを特徴とする金属クラスター内包の炭素材料を提供し、この炭素材料を活性成分とする酸素還元電極触媒や、気体改質触媒も提供する。

この炭素材料は、クラスターが炭素によって被覆されているため、凝集等による機能劣化という欠点を解決することができ、特に炭素内包クラスター材料は電気伝導性に優れることから、電極触媒として高活性を示し、また炭素に包接されているため、高温でも極めて安定な触媒として作用する。

上記の式 (IV) で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーの金属錯体の製造においては、たとえば、フェニルアゾメチンデンドリマーと金属化合物の溶液を混合し、これを乾固すればよい。これを水素化ホウ素ナトリウム等還元剤を用いての還元や、電気化学的還元、光化学的還元等によって、フェニルアゾメチンデンドリマーの金属クラスターが生成される。また、たとえば400℃以上の高温において、窒素や、アルゴンをはじめとする希ガス等の不活性雰囲気下、もしくは比較的低温で分解するものであれば大気中で焼成することにより金属クラスター内包の炭素材料が得られる。

フェニルアゾメチンデンドリマーの合成方法は特に限定されず、上記同様に、デンドリマー中心から外に向って合成する Divergent 法やデンドリマー外から中心に向って合成する Convergent 法などの公知の方法を適用できる。たとえば、

各世代のデンドロンをそれぞれ合成し、各々のデンドロンと反応基を有するコア化合物を、触媒の存在下、脱水縮合反応させる Convergent 法により、該フェニルアゾメチンデンドリマーを合成できる。

フェニルアゾメチンデンドリマーと金属との錯形成は、クロロホルム、アセトニトリルなどの溶媒中で各世代のデンドリマーのイミンに対する金属当量を制御すること（金属塩を、フェニルアゾメチンデンドリマーにおいて錯形成させたいイミン部位と等モルで添加すれば良い）により行うことができる。そしてUV-Visスペクトルにより錯形成を確認した後、溶媒を濃縮すれば、平面上にパッキングされ、緻密で強い強度を有するフェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体の薄膜が得られる。

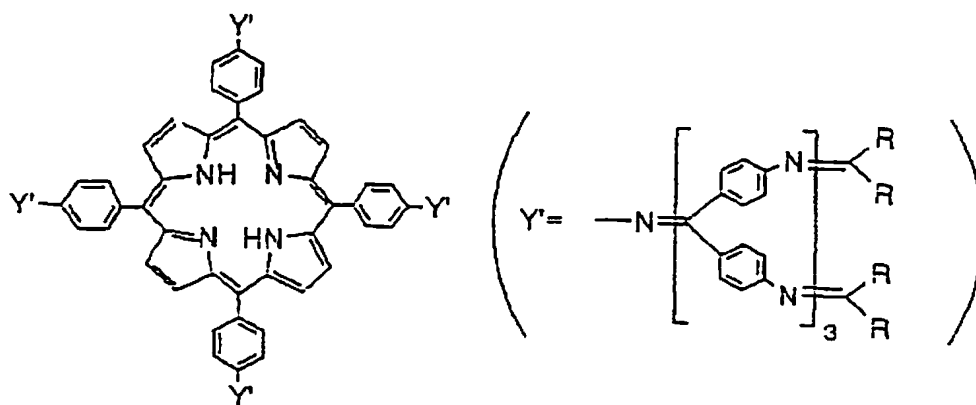
還元を行う場合には、溶媒中に還元剤を添加して行うこともできる。

得られた金属クラスター内包の炭素材料は、電気化学的な酸素還元触媒や気体改質触媒として、高い活性を示す。

そこで以下に実施例を示す。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

<実施例1>

次式



で表される第4世代のフェニルアゾメチンデンドリマーのクロロホルム/アセトニトリル（1/1）溶液に、塩化金（ $AuCl_3$ ）を加えながら、紫外可視吸収スペクトルを測定した。

$AuCl_3$ を30当量滴下している間に等吸収点が4段階でシフトすることが確認

された。これにより、 AuCl_3 が、コアのイミンから外側へと段階的に錯形成し、デンドリマー内の 30 個のイミン部位と 1 : 1 の錯形成が完了することが示された。

この溶液を、ガラス基板上にキャストし、得られた膜に 254 nm の紫外線を 1 時間照射したところ、金クラスターの生成に基づくプラスモンピークが紫外可視吸収スペクトル測定から観察できた。透過型電子顕微鏡により、直径 2 nm 以下の金クラスターの均一な微粒子の生成が確認された。また、塩化銀を共存させることで、金クラスターの生成が促進されることが明らかになった。

得られた金クラスターは、250 nm の光で励起することにより、450 nm の発光特性を示した。

<実施例 2>

実施例 1 と同様に、塩化銀 (AgCl) と第 4 世代のフェニルアゾメチンデンドリマーを混合させた溶液を、ガラス基板上にキャストした後、254 nm の紫外線を 1 時間照射したところ、銀クラスターの生成に基づくプラスモンピークが紫外可視吸収スペクトルから観察された。透過型電子顕微鏡観察から直径 2 nm 以下の銀クラスターの均一な微粒子の生成が確認された。

<実施例 3>

実施例 1 と同様の方法で、第 4 世代のフェニルアゾメチンデンドリマーと 30 当量の塩化鉄 (FeCl_3) をクロロホルム／アセトニトリル中で錯形成させた。

この溶液を ITO 電極上にスピンキャストし、修飾電極を作成した。この修飾電極を作用電極とし、白金ワイヤーを対極、参照電極を Ag / Ag^+ としてクロロホルム／ヘキサン中で支持塩に 0.1 M テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを用いて -2.0 V で 1 分間定電位電解を行った。

還元後、鉄クラスターの生成に基づくプラスモンピークが紫外可視吸収スペクトルから観察された。

<実施例 4>

実施例 2 によって合成した金クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリマー膜に、メタンと酸素の混合ガス (2 : 1) を循環させながら接触させたところ

ろ、金クラスター表面へのメタンと酸素の吸着とそれに伴うメタンの脱水素反応により、一酸化炭素ガスの生成がガスクロマトグラフィーにより確認された。

一酸化炭素の生成量は反応時間に比例し、金クラスターが触媒として機能していることが示された。

<実施例 5>

実施例 1 で用いた第 4 世代のフェニルアゾメチンデンドリマーのクロロホルム/アセトニトリル (1/1) 溶液に、四塩化チタン金 (TiCl_4) を加えながら、紫外可視吸収スペクトルを測定した。

TiCl_4 を 30 当量滴下している間に等吸収点が 4 段階でシフトすることが確認された。これにより、 TiCl_4 が、コアのイミンから外側へと段階的に錯形成し、デンドリマー内の 30 個のイミン部位と 1 : 1 の錯形成が完了することが示された。

この溶液を、導電性ガラス基板にキャストし、得られた膜を炉で 450℃で 30 分加熱したところ、X 線回折装置により TiO_2 による回折格子が観察できた。透過型電子顕微鏡により、3 nm 以下の TiO_2 クラスターの均一な微粒子の生成が確認された。

得られた基板をルテニウム色素溶液に 1 日間浸食し、 TiO_2 を色素で染色した後、 I_2/I^- の電解質溶液を基板と Pt 板ではさみ、太陽電池を作成した。疑似太陽光を照射したところ電圧の発生が確認された。

<実施例 6>

実施例 5 と同様に塩化亜鉛 (ZnCl_2) と第 4 世代のフェニルアゾメチンデンドリマーを混合させた溶液を、導電性ガラス基板上にキャストした後、炉で 450℃で 30 分加熱したところ、 ZnO クラスターに基づく回折格子が X 線回折測定により観察された。透過型電子顕微鏡観察から直径 3 nm 以下の均一な粒子が確認された。ルテニウム色素を吸着させ、太陽電池を作成したところ、疑似太陽光下で電圧の発生が確認された。

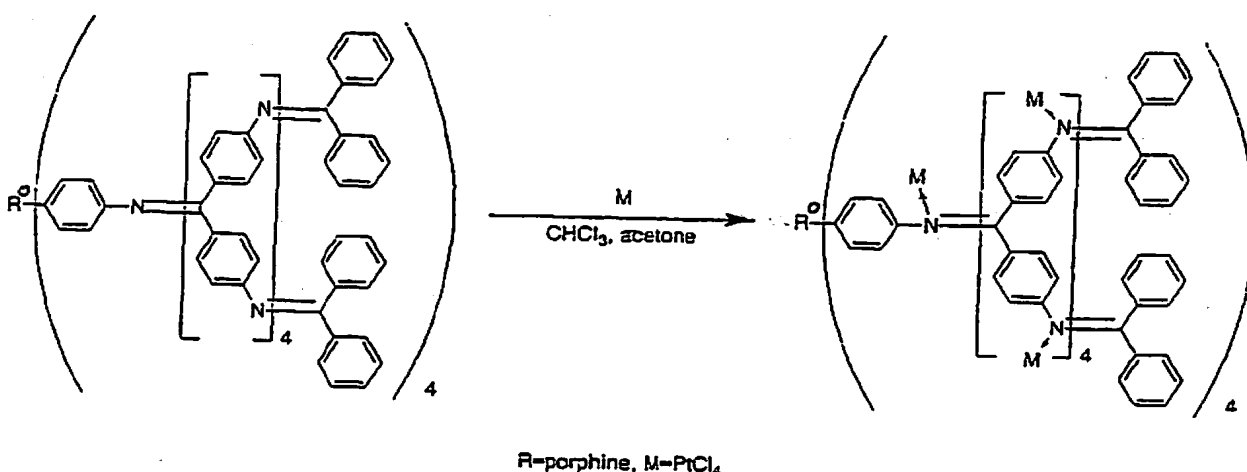
<実施例 7>

実施例 5 によって作成した、 TiO_2 クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリ

マー膜に菌を噴霧し、紫外光を照射すると基板上の菌数が減少し、抗菌機能が確認された。

<実施例 8>

次式に示すとおり、G 4 フェニルアゾメチンポルフィリン dendrimer のクロロホルム溶液と、 dendrimer に対し 60 当量の塩化白金 (IV) のアセトン溶液を混合することで、フェニルアゾメチン dendrimer-白金錯体 ($m=4$, $n=4$) を合成した。溶液の色は混合前は薄い黄色であったものが、混合後は濃い黄色へと変化した。次いで、この溶液を過剰量の水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、フェニルアゾメチン dendrimer-白金クラスターを合成した。また、これを窒素雰囲気下で焼成することによって、白金クラスターを内包した炭素材料を合成した。図 1 は、このものの、つまりグラファイト白金クラスターの TEM 像を示したものである。



<実施例 9>

実施例 8 において合成した白金クラスター内包の炭素材料を炭素電極上に修飾し、これを作用極として、酸性水溶液中サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果を図 2 に示した。図中の上部は、白金電極を用いた場合を、下部は、白金クラスター内包の炭素材料で修飾したグラッシーカーボン電極を用いた場合を示している。それぞれの点線は窒素雰囲気下、実線は大気下での結果を示している。この結果から明らかなように、窒素雰囲気下で大きな還元電流が観測された。この還元電流は窒素雰囲気下では見られないことから、酸

素還元によるものであると考察される。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、触媒材料や発光材料等の機能材料として有用な金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーが提供される。このような金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーは、フェニルアゾメチンデンドリマーにおけるコアXの種類やデンドロンサブユニットYにおける置換基Rの性質（電子供与性／電子吸引性など）、あるいは世代数を制御したり、フェニルアゾメチンデンドリマーに包接される金属クラスターの種類や数を制御することにより、その電子密度を変化させることができる。したがって、触媒活性や発光効率の調整が可能であり、従来の金属クラスター触媒に代わる触媒材料や発光材料等として産業上の有用性が高い。

また、この発明によって、太陽電池の光電極、環境触媒として有用な金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーが提供される。このような金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーは、フェニルアゾメチンデンドリマーにおけるコアXの種類やデンドロンサブユニットYにおける置換基Rの性質（電子供与性／電子吸引性など）、あるいは世代数を制御したり、フェニルアゾメチンデンドリマーに内包される金属酸化物クラスターの種類や数を制御することにより、その電子密度を変化させることができる。したがって、光電極として太陽電池に用いたときの変換効率や触媒活性を向上することが可能であり、従来の金属酸化物材料にかわる光電極材料や光触媒材料として産業上の有用性が高い。

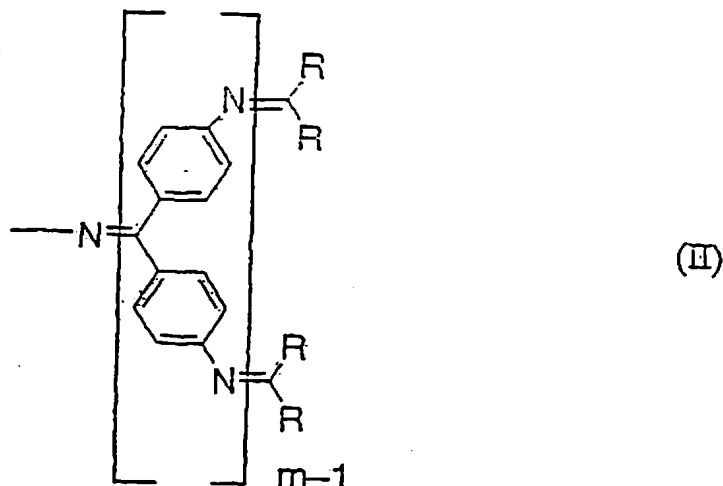
さらにまた、この出願の発明によれば、高価な金属の使用量を極力少なくすることができ、しかも熱的に安定な、高活性な酸素還元触媒ならびに気体改質触媒として、また、燃料電池の酸素還元極の電極触媒材料や排ガス等の気体改質触媒として有用な、新しい金属クラスター内包の炭素材料が提供される。そしてまた、その前駆体も提供される。

請求の範囲

1. 次式 (I)



〔式中のXは炭素原子、窒素原子、または有機分子基を示し、M_nは金属または金属酸化物クラスターを示し、Yは次式 (II)



(式中のRは1以上の置換基を有していてもよいフェニル基を示し、mはデンドリマーの世代数をあらわす1以上の整数である。) で示されるデンドロンサブユニットであり、YはXに対して1個以上結合している。]

で表わされる金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマー。

2. Xの有機分子基は、単環または多環の芳香族基、ポルフィリン基、フタロシアニン基、サイクロン基またこれらの誘導基であることを特徴とする請求項1の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマー。

3. 請求項1または2の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、次式 (III)



(式中のXおよびYは前記のものを示す。)

で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと1種以上の金属イオンを混合して錯形成させ、乾固した後に光照射して光還元することを特徴とする金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

4. 請求項1または2の金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、上記式(III)で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと1種以上の金属イオンを混合して錯形成させ、乾固した後に電解還元することを特徴とする金属クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

5. 請求項1または2の金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、上記式(III)で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと1種以上の金属イオンと混合して錯形成させ、乾固した後に加熱し、酸化することを特徴とする金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

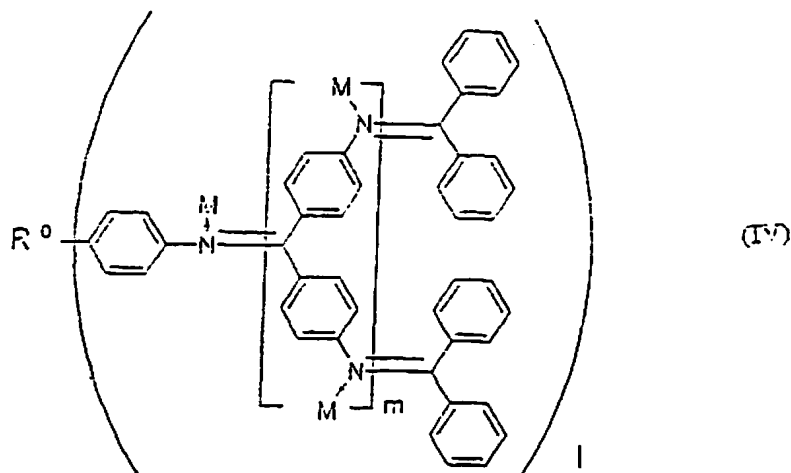
6. 請求項1または2の金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法であって、上記式(III)で表わされるフェニルアゾメチンデンドリマーと1種以上の金属イオンと混合して錯形成させ、乾固した後に電解酸化することを特徴とする金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーの製造方法。

7. 請求項1または2の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする発光材料。

8. 請求項1または2の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする電極材料。

9. 請求項1または2の金属または金属酸化物クラスター含有フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする触媒材料。

10. 次式(IV)



(式中の R^0 は有機分子基を示し、Mは錯体を形成する金属または金属化合物を示し、mはデンドリマーの世代数であって1以上の整数を示し、lは、前記 R^0 に対するデンドロン部位の結合数を示す。)

で表わされることを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属または金属化合物錯体。

11. 請求項10のフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体の製造方法であって、フェニルアゾメチンデンドリマーと金属化合物とを混合し、乾固することを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体の製造方法。

12. 請求項11のフェニルアゾメチンデンドリマーの金属化合物錯体を還元することを特徴とするフェニルアゾメチンデンドリマーの金属クラスター錯体の製造方法。

13. 請求項11または12の錯体を焼成することを特徴とする金属クラスター内包の炭素材料の製造方法。

14. 請求項13の方法により得られたものであることを特徴とする金属クラスター内包の炭素材料。

15. 請求項14の炭素材料を活性成分とすることを特徴とする炭素還元電極触媒。

16. 請求項14の炭素材料を活性成分とすることを特徴とする気体改質触媒。

図 1

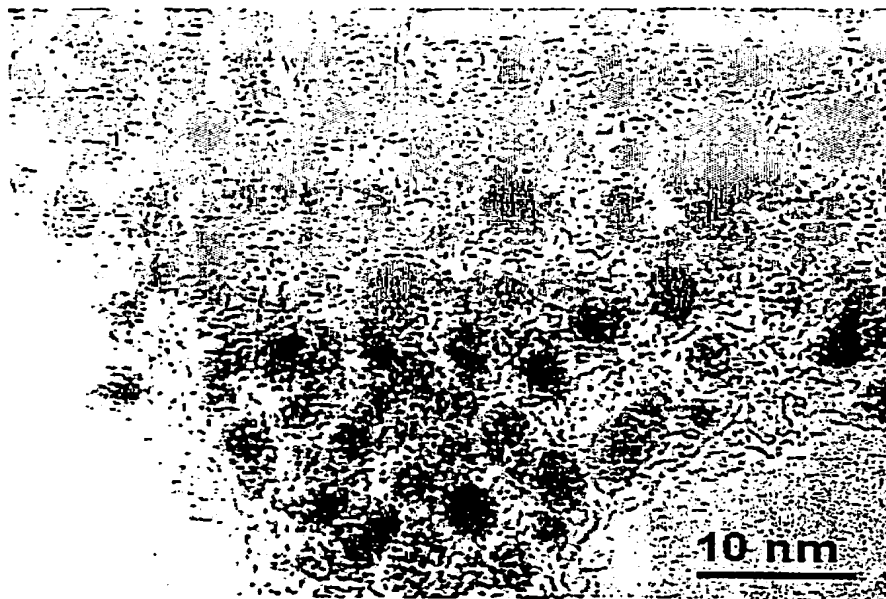
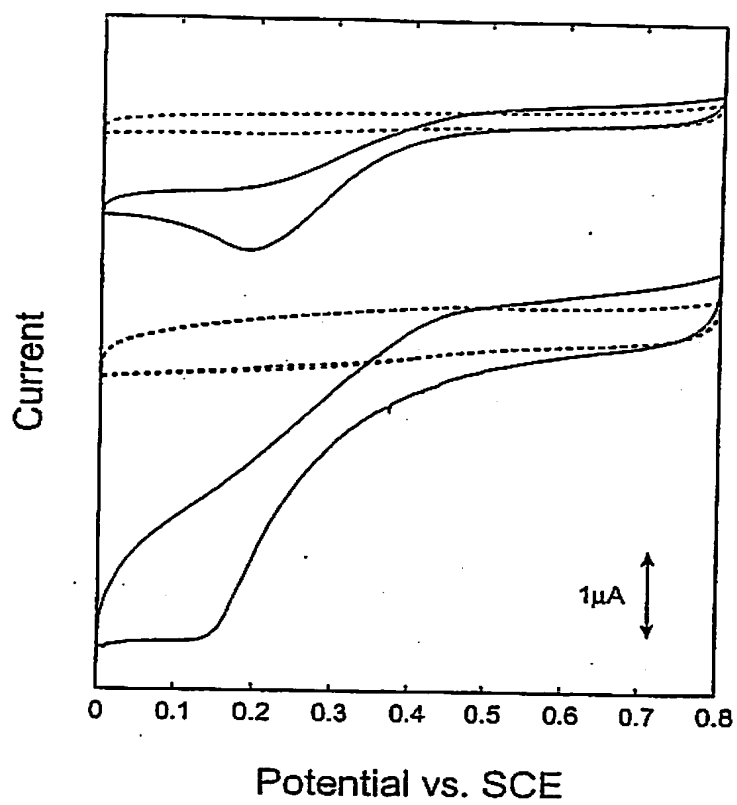


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/00, C09K11/06, B01J31/22, H01M4/88, H01M4/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26, B82B1/00-3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2003-221442 A (The Kanagawa Academy of Science), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims (Family: none)	1,2,7,10
P,X	JP 2003-178419 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0017] (Family: none)	1-4,10-12
A	JP 2001-172619 A (Toshiba Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Z" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 March, 2004 (19.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002396

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-086663 A (Japan Science and Technology Corp.), 28 March, 2000 (28.03.00), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G73/00, C09K11/06, B01J31/22,
H01M 4/88, H01M 4/90

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G73/00-73/26
B82B 1/00-3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-221442 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2003. 08. 05、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 10
PX	JP 2003-178419 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 06. 27、特許請求の範囲, 【0011】, 【0017】 (ファミリーなし)	1-4, 10 -12
A	JP 2001-172619 A (株式会社東芝) 2001. 06. 26、全文 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区般が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰己 雅夫

4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-086683 A (科学技術振興事業団) 200 0.03.28、全文 (ファミリーなし)	1-16